

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330924

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl. C23C 14/34
C04B 35/457
C04B 35/495
H01B 1/08
H01B 3/12
H01B 13/00
H01J 9/02
H01J 11/02

(21)Application number : 09-145210

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 03.06.1997

(72)Inventor : SETO YASUHIRO

(54) TIN OXIDE-ANTIMONOUS OXIDE SINTERED BODY TARGET AND ITS
PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a tin oxide-antimonous oxide sintered body target having mechanical and physical properties sufficient for withstanding utilization and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This tin oxide-antimonous oxide sintered body target is the one having a compsn. contg. 3 to 10 wt.% Sb₂O₃, and the balance SnO₂ with inevitable impurities and having 4.2 to 6.9 density. As for the producing method, raw material powder composed of SnO₂ and Sb₂O₃ powder is mixed, this raw material powder is filled into a carbon mold and is subjected to hot press molding by a hot pressing method to produce a sintered body, and this obtd. sintered body is subjected to machine to produce a sputtering target.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 3 3 0 9 2 4

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 2 月 1 5 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C23C 14/34			C23C 14/34	A
C04B 35/457			H01B 1/08	
35/495			3/12	316
H01B 1/08			13/00	503 B
3/12	316		H01J 9/02	F
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 4 5 2 1 0

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 1 8 3

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 瀬 戸 康 博

福岡県大牟田市大字手鎌 1 3 0 0 - 7 2

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 利用に耐えうるに十分な機械的、物理的特性を有する酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 S b : O₃ を 3 ~ 1 0 重量% 含み、残部が S n O₂ および不可避免の不純物からなり、密度が 4 . 2 ~ 6 . 9 であることを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲット。 S n O₂ と S b : O₃ 粉末からなる原料粉末を混合し、この原料粉末をカーボン型中に充填し、熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成し、次いでこの得られた焼結体を機械加工してスパッタリングターゲットを製造することを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】Sb₂O₃ を 3～10 重量% 含み、残部が SnO₂、および不可避免的不純物からなり、密度が 4.2～6.9 であることを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲット。

【請求項 2】SnO₂：粉末と Sb₂O₃：粉末を混合し、カーボン型に充填して、熱間でプレス成形するホットプレス法により製造された焼結体であって、Sb₂O₃ を 3～10 重量% 含み、残部が SnO₂、および不可避免的不純物からなり、密度が 4.2～6.9 であることを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲット。

【請求項 3】Sb₂O₃ を 3～10 重量% 含み、残部が SnO₂、および不可避免的不純物からなり、密度が 4.2～6.9 である酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法であって、

SnO₂：粉末と Sb₂O₃：粉末からなる原料粉末を混合し、この原料粉末をカーボン型中に充填し、熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成し、次いでこの得られた焼結体を機械加工してスパッタリングターゲットを製造することを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 4】Sb₂O₃ を 3～10 重量% 含み、残部が SnO₂、および不可避免的不純物からなり、密度が 4.2～6.9 である酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法であって、

SnO₂：粉末と Sb₂O₃：粉末からなる原料粉末を混合し、この原料粉末を金型で 750 kgf/cm² 以上の圧力でプレス成形し、次いでこの成形体を粉砕し、粉砕して得られた粉末をカーボン型中に充填して、熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成し、その後この焼結体を機械加工してスパッタリングターゲットを製造することを特徴とする、酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 5】熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成するに際し、カーボン型と焼結体が接する部分の一部、または全部に介在物を置いて焼結することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 6】介在物が、鉄箔、カーボンシート、ステンレス箔、ニッケル箔、タンタル箔のうちから選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 5 に記載の酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 7】原料粉末である SnO₂：粉末の嵩密度が、1.4 (g/cc) 以上であることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の酸化錫-酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル (PDP) 等の表示装置に用いられる酸化錫 (SnO₂) 系透明導電膜を形成するためのスパッタリングターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】最近、液晶ディスプレイ (LCD: Liquid crystal display) に代わる表示デバイスとして、プラズマディスプレイパネル (PDP: plasma display panel) が注目されている。プラズマディスプレイパネルは液晶ディスプレイに比べて、バックライトが要らないため、より薄く出来る等の利点を有しており、壁掛け TV 等への応用がなされている。

【0003】プラズマディスプレイには、液晶ディスプレイと同様、透明電極が必要不可欠であり、ITO (Indium-Tin oxide: 酸化インジウム-酸化錫) 膜や酸化錫 (SnO₂) 系透明導電膜が現在用いられている。ITO 膜は、低抵抗でエッチング特性も優れているが、高価であり、PDP 製造プロセス上、耐熱性や耐薬品性に問題を抱えている。一方、SnO₂ 系膜は、抵抗では ITO 膜に劣るが、安価で耐熱性や耐薬品性に優れているという利点を有している。

【0004】現在、SnO₂ 系膜は主に CVD (化学蒸着) 法で成膜されているが、CVD 法は成膜プロセスの制御が難しいという問題点を有している。成膜プロセス制御が比較的容易なスパッタ法での成膜も試みられているが、利用に耐えうる十分な特性を備えた SnO₂ 系のスパッタリングターゲットが入手困難なため、広く行われるに至っていない。これは SnO₂ という物質が難焼結性の物質であり、スパッタリングターゲットとしての利用に好適な焼結体を得ることが困難であることに由来する。

【0005】また、SnO₂ の抵抗を下げるため酸化第一アンチモン (Sb₂O₃) を添加することが行われているが、Sb₂O₃ の添加によっても、その焼結性の改善には効果が小さく、満足できる焼結体ターゲットは得られていないのが現状である。

【0006】難焼結性物質の高密度焼結体を得るための方法として、ホットプレス法や HIP 法が一般に用いられている。ホットプレス法は、高温で大きな力を押圧型に加えるためにカーボン製の型を用いている。この方法を SnO₂ 系焼結体の製造に適用しようとした場合、密度を上げるために焼結温度を上げていくと、SnO₂ が還元されてメタル化してしまうため、低温で焼結せざるを得ず、十分な高密度焼結体を得られない。また、押圧型のカーボンと SnO₂ が焼結の間に強固に接着してしまい、離型剤が効かないため、冷却時に型と焼結体の熱膨脹率差に起因する収縮量の差のために焼結体が割れてしまうという問題点がある。また、HIP 法 (hot isostatic pressing: 熱間静水圧焼

結法)では、コストが高くなり過ぎるという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、利用に耐えるに十分な機械的、物理的特性を有する酸化錫 (SnO_2) - 酸化第一アンチモン (Sb_2O_3) 焼結体ターゲットおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の事項をその特徴としている。

(1) Sb_2O_3 を 3 ~ 10 重量% 含み、残部が SnO_2 および不可避免の不純物からなり、密度が 4.2 ~ 6.9 であることを特徴とする、酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲット。

(2) SnO_2 粉末と Sb_2O_3 粉末を混合し、カーボン型に充填して、熱間でプレス成形するホットプレス法により製造された焼結体であって、 Sb_2O_3 を 3 ~ 10 重量% 含み、残部が SnO_2 および不可避免の不純物からなり、密度が 4.2 ~ 6.9 であることを特徴とする、酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲット。

(3) Sb_2O_3 を 3 ~ 10 重量% 含み、残部が SnO_2 および不可避免の不純物からなり、密度が 4.2 ~ 6.9 である酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法であって、 SnO_2 粉末と Sb_2O_3 粉末からなる原料粉末を混合し、この原料粉末をカーボン型中に充填し、熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成し、次いでこの得られた焼結体を機械加工してスパッタリングターゲットを製造することを特徴とする、酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【0009】(4) Sb_2O_3 を 3 ~ 10 重量% 含み、残部が SnO_2 および不可避免の不純物からなり、密度が 4.2 ~ 6.9 である酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法であって、 SnO_2 粉末と Sb_2O_3 粉末とからなる原料粉末を混合し、この原料粉末を金型で 750 kgf/cm^2 以上の圧力でプレス成形し、次いでこの成形体を粉砕し、粉砕して得られた粉末をカーボン型中に充填して熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成し、その後この焼結体を機械加工してスパッタリングターゲットを製造することを特徴とする、酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

(5) 熱間でプレス成形するホットプレス法で焼結体を作成するに際し、カーボン型と焼結体が接する部分の一部、または全部に介在物を置いて焼結することを特徴とする、前記 (3) または (4) に記載の酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

(6) 介在物が、鉄箔、カーボンシート、ステンレス箔、ニッケル箔、タンタル箔のうち少なくとも 1 種であ

ることを特徴とする、前記 (5) に記載の酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

(7) 原料粉末である SnO_2 粉末の嵩密度が、1.4 (g/cc) 以上であることを特徴とする、前記 (3) または (4) に記載の酸化錫 - 酸化第一アンチモン焼結体ターゲットの製造方法。

【0010】

【発明の実施の態様】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の SnO_2 - Sb_2O_3 焼結体ターゲットにおいて、 Sb_2O_3 の含有量を 3 ~ 10 wt% に限定した。その理由は、3 wt% 未満では密度が十分に向上せず、10 wt% を超えると透明導電膜としての特性が低下するからである。 Sb_2O_3 含有量をこの範囲内とすることにより、低抵抗かつ十分な密度をもつ焼結体ターゲットが得られる。

【0011】また、焼結ターゲットの密度を 4.2 ~ 6.9 (g/cc) に限定した理由は、4.2 (g/cc) 未満の密度では焼結体の強度が弱く、焼結体ターゲットとして使用するに十分ではないためである。また、6.9 (g/cc) は、100% 緻密化した場合の密度である。焼結体ターゲットの密度をこのような高密度にすることにより、スパッタリング中のパーティクルの発生が抑制され膜質が向上するとともにターゲット寿命が長くなり、生産性が向上する。焼結体の密度は、さらに好ましくは 5.0 ~ 6.9 (g/cc) がよい。

【0012】本発明においては、ホットプレス時に、カーボン型と焼結体が接する部分の一部、または全部に介在物を置いて焼結を行うことを特徴としている。これは、焼結の間に焼結体とカーボン型が強固に接着してしまうのを防止するためである。介在物の材質としては、焼結時にカーボンと反応したり固着したりせず、焼結体への影響のないものなら何でも用いることができる。例えば、鉄箔、カーボンシート、ステンレス鋼箔、ニッケル箔、タンタル箔等を用いることができる。ホットプレス焼結は 750℃ ~ 820℃ の温度範囲で行うことが好ましい。この温度より低いと、焼結が不十分であり、この温度を越えると還元によりメタルの析出が起こってしまう恐れがある。

【0013】本発明における原料粉末として用いる SnO_2 の嵩密度は、1.4 以上が適切である。これより低い嵩密度の原料を使用した場合、十分に高密度の焼結体ターゲットを得ることが困難なためである。これは、 SnO_2 が難焼結性物質でホットプレスによっても十分焼結させることが難しいため、粉末の状態である程度密度が高くないと、高密度の焼結体を得られないためと考えられる。なお、ここでいう嵩密度とは、JIS-R6126 (1970) 「人造研削材のかさ比重試験方法」に準じた方法で測定される嵩密度を示す。

【0014】本発明においては、原料粉末をカーボン型中でホットプレス焼結する前工程において、金型でプレ

ス成形してもよい。このように、原料粉末を金型でプレス成形することにより粉末が圧縮され、密度の高い凝結粒子が作られて嵩密度が向上し、より高密度の焼結体ターゲットを得ることができる。 750 kgf/cm^2 以下の圧力では嵩密度の向上が不十分で、満足できる密度向上効果が期待できない。

【0015】本発明で高密度 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 焼結体を得られる理由は、 Sb_2O_3 を $3 \sim 10 \text{ wt} \%$ 含有することで SnO_2 の焼結性が改善されたこと、および、カーボン製型と焼結体の固着による割れを防止する手段を講じたこと、そして、 SnO_2 原料粉末、または原料粉末の嵩密度を高くしたこと等により、 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 焼結体が高密度に製造できたものと考えられる。

【0016】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。なお、使用した SnO_2 、 Sb_2O_3 はいずれも純度 99.9% のものである。

【0017】実施例 1

SnO_2 ：粉末（嵩密度 1.41 g/cc 、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）と Sb_2O_3 ：粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）を、重量比で $90:10$ となるように秤量、混合し、カーボン型に充填して、 800°C で 2 時間ホットプレス焼結し、6 インチ \times 1.4 インチ、厚さ 8 mm の焼結体を得た。このとき、カーボン型と焼結体の接触する部分のうち、圧縮方向に垂直な 2 面に鉄箔（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）を介在させた。ホットプレス後、鉄箔はカーボン型と反応しておらず、焼結体と一体化していた。焼結体表面の鉄箔は研削加工により取り除くことができた。得られた焼結体の密度は 5.3 (g/cc) であった。焼結体を加工して直径 4 インチのスバタリングターゲットを作成した。スバタ試験を行ったところ、スバタリングターゲットとして十分使用に耐えた。

【0018】実施例 2

鉄箔の代わりにカーボンシート（厚さ 1 mm ）を用いること以外は実施例 1 と同様にして、焼結体を得た。カーボンシートの両面には離型剤として BN（ボロンナイトライド）を塗布した。ホットプレス後、カーボンシートはカーボン型にも焼結体にも固着していなかった。得られた焼結体の密度は 5.1 (g/cc) であった。焼結体を加工して直径 4 インチのスバタリングターゲットを作成した。スバタ試験を行ったところ、スバタターゲットとして十分使用に耐えた。

【0019】実施例 3

SnO_2 ：粉末（嵩密度 1.41 g/cc 、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）と Sb_2O_3 ：粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）を、 $97:3 \text{ wt} \%$ となるように秤量、混合し、次にこの粉末を金型で $900 \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$ の圧力でプレス成形した。

次いでこの成形体を粉砕後カーボン型に充填して、 800°C で 2 時間ホットプレス焼結し、6 インチ \times 1.4 インチ、厚さ 8 mm の焼結体を得た。このとき、カーボン型と焼結体の接触する部分のうち、圧縮方向に垂直な 2 面にカーボンシート（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）を介在させた。カーボンシートの両面には離型剤として BN（ボロンナイトライド）を塗布した。ホットプレス後、カーボンシートはカーボン型にも焼結体にも固着していなかった。得られた焼結体の密度は 4.8 (g/cc) であった。焼結体を加工して直径 4 インチのスバタリングターゲットを作成し、スバタ試験を行ったところ、スバタターゲットとして十分使用に耐えた。

【0020】実施例 4

SnO_2 ：粉末（嵩密度 1.41 g/cc 、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）と Sb_2O_3 ：粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）を、重量比で $90:10$ となるように秤量、混合し、次にこの粉末を金型で $900 \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$ の圧力でプレス成形した。次いでこの成形体を粉砕後カーボン型に充填して、 800°C で 2 時間ホットプレス焼結し、直径 3 インチ、厚さ 5 mm の焼結体を得た。このとき、原料粉末を鉄箔で包み、カーボン型と焼結体の接触する部分全体に鉄箔を介在させた。ホットプレス後、鉄箔はカーボン型と反応しておらず、焼結体と一体化していた。焼結体表面の鉄箔は研削加工により取り除くことができた。得られた焼結体の密度は 6.2 (g/cc) であった。

【0021】比較例 1

SnO_2 ：粉末（嵩密度 0.8 g/cc 、平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ ）と Sb_2O_3 ：粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）を $90:10 \text{ wt} \%$ となるように秤量、混合し、カーボン型（6 インチ \times 1.4 インチ）に充填して、 800°C で 2 時間ホットプレス焼結した。得られた焼結体はバラバラに割れていた。また、カーボン型と接していた部分の焼結体がカーボンに固着していた。

【0022】比較例 2

比較例 1 で、カーボン型と焼結体の接触する部分のうち、圧縮方向に垂直な 2 面に鉄箔（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）を介在させてホットプレスを同じ条件で実施した。得られた焼結体の密度は 3.4 (g/cc) で、非常に脆くてスバタターゲットに加工することは困難であった。

【0023】

【発明の効果】従来は密度がせいぜい 3.5 程度であるが、本発明によれば 4.2 以上の十分な密度をもった $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 焼結体ターゲットを得ることができる。これにより、成形焼結後の加工とバックングプレートへの接着加工に耐えうる強度を有し、さらにスバタリング中の熱衝撃に耐えうる強度を有するターゲットが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
13/00	503		11/02	B
H01J 9/02			C04B 35/00	R
11/02				J